

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04036264  
PUBLICATION DATE : 06-02-92

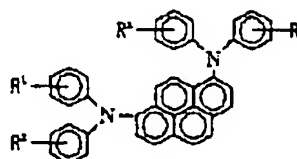
APPLICATION DATE : 29-05-90  
APPLICATION NUMBER : 02138710

APPLICANT : RICOH CO LTD;

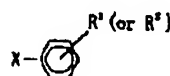
INVENTOR : ARIGA TAMOTSU;

INT.CL. : C07C211/61 G03G 5/06

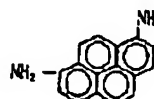
TITLE : 1,8-DIAMINOPYRENE COMPOUND



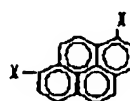
I



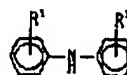
II



III



IV



V

ABSTRACT : NEW MATERIAL: A 1,8-diaminopyrene compound shown by formula I ( $R^1$  and  $R^2$  are H, alkyl, alkoxy, halogen or phenyl).

EXAMPLE: N,N,N',N'-Tetrakis(4-methylphenyl)-1,8-diaminopyrene.

USE: Useful as an organic photoconductive material for electrophotography.

PREPARATION: A halobenzene derivative shown by formula II is made to react with 1,8-diaminopyrene shown by formula III or a 1,8-dihalogenopyrene shown by formula IV (X is halogen), a diphenylamine derivative shown by formula V and copper powder, an oxidizing agent or a copper halide by adding an alkali salt in a sufficient amount to neutralize a hydrogen halide formed in the condensation reaction in a nitrogen atmosphere at 150-250°C to give a compound shown by formula I.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-36264

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 07 C 211/61  
G 03 G 5/06

識別記号

3 1 4 Z

庁内整理番号

7043-4H  
6906-2H

④ 公開 平成4年(1992)2月6日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑤ 発明の名称 1, 8-ジアミノピレン化合物

⑥ 特 願 平2-138710

⑦ 出 願 平2(1990)5月29日

⑧ 発 明 者 島 田 知 幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑨ 発 明 者 佐 々 木 正 臣 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑩ 発 明 者 有 賀 保 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑪ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 ⑫ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明 外1名

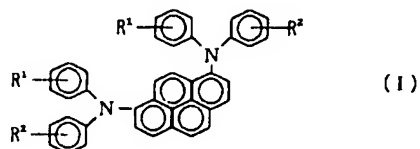
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

1, 8-ジアミノピレン化合物

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 一般式(I)



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又は置換若しくは無置換のフェニル基を表わし、各々同一でも異なっているもよい、)

で表わされる1, 8-ジアミノピレン化合物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真用の有機光導電性材料として有用な、1, 8-ジアミノピレン化合物に関する。

(従来技術)

従来、電子写真方式において使用される感光体の有機光導電性素材としては、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、トリフェニルアミン化合物(米国特許第3,180,730号)、ベンジジン化合物(米国特許第3,265,496、特公昭39-11546号公報、特開昭53-27033号公報)等のような数多くの提案がなされている。

ここにいう「電子写真方式」とは、一般に光導電性の感光体を、先ず暗所で例えばコロナ放電などにより帯電せしめ、次いで画像状露光を行なって露光部の電荷を選択的に放電させることにより静電潜像を得、更にこの潜像部をトナーなどを用いた現像手段で可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。このような電子写真方式における感光体に要求される基本的な特性としては、1)暗所において適当な電位に帯電されること、2)暗所における電荷の放電が少ないこと、3)光照射により速やかに電荷を放電すること、などが挙げられる。

しかしながら、従来の光導電性有機材料は、こ

これらの要求を必ずしも満足していないのが実状である。

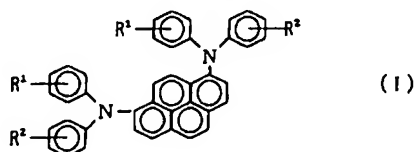
一方、ジアミノピレン系化合物としては、N,N,N',N'-テトラフェニル-1,6-ジアミノピレン化合物が特開昭55-144250号公報に開示されているが、この化合物は接着樹脂溶液に対してかなり難溶であり、前記電子写真方式における感光体に要求される諸条件を満たす良好な感光層を形成するには極めて困難なものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明の目的は、基本的な電子写真特性を全て満足し、光導電性材料として有用な、新規な1,8-ジアミノピレン化合物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、下記一般式(I)



のは、下記一般式(II)で表わされるハロベンゼン誘導体と下記一般式(III)で表わされる1,8-ジアミノピレン又は下記一般式(IV)で表わされる1,8-ジハロゲンピレンと下記一般式(V)で表わされるジフェニルアミン誘導体及び銅粉、酸化銅あるいはハロゲン化銅などと縮合反応中に生ずるハロゲン化水素を中和するのに十分な量のアルカリ塩を加え、溶媒の存在下又は無溶媒下で、窒素雰囲気下、150-250℃程度の温度において反応させることにより製造することができる。

この場合、アルカリ塩としては、苛性ソーダ、苛性カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどを挙げることができる。また、反応溶媒としては、ニトロベンゼン、ジクロロベンゼン、キノリン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどを挙げるができる。



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又は置換若しくは無置換のフェニル基を表わし、各々同一でも異なってもよい、)

で表わされる1,8-ジアミノピレン化合物が提供される。

前記一般式(I)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が、またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などの低級アルコキシ基が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。またフェニル基における置換基としては、低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など)、低級アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など)及びハロゲン原子(例えば臭素、塩素など)が挙げられる。

本発明に係る前記一般式(I)で示される1,8-ジアミノピレン化合物は、新規物質であり、このも

(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は前記と同じ。Xはハロゲン原子を表わす。)



(式中、Xはハロゲン原子を表わす。)



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は前記と同じ。)

尚、原料である上記式(III)で表わされる1,8-ジアミノピレンの合成法はChem. Pharm. Bull., 32, 1992P, 1984年に記載されており、又、一般式(IV)で表わされる1,8-ジハロゲンピレンは上記1,8-ジアミノピレンをジアゾニウム塩とし、ハロゲンで置換する所謂ザンドマイヤー(Sandmeyer)反応により容易に合成することができる。

本発明で得られる新規な1,8-ジアミノピレン化合物は、電子写真用感光体に於ける光導電性素材として極めて有用であり、染料やルイス酸などの増感剤によって光学的あるいは化学的に増感される。更にこのものは、有機顔料あるいは無機顔料を電荷発生物質とする、所謂機能分離型感光体に於ける電荷輸送物質としてとりわけ有用である。

上記増感剤としては、例えば、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット等のトリアリールメタン染料、ローズベンガル、エリスロシン、ローダミン等のキサンチン染料、メチレンブルー等のチアジン染料、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4-ジニトロ-9-フルオレノン等が挙げられる。

また、有機顔料としてはシーアイピグメントブルー25(CI No 21180)、シーアイピグメントレッド41(CI No 21200)、シーアイピグメントレッド3(CI No 45210)等のアゾ系顔料、シーアイピグメントブルー16(CI No 74100)等のフタロシアニン系顔料、シーアイバットブラウン5(CI No 73410)、シーア

イバットダイ(CI No 73030)等のインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB、インダンスレンスカーレットR等のペリレン系顔料が挙げられる。また、セレン、セレン-テルル、硫化カドミウム、 $\alpha$ -シリコン等の無機顔料も使用できる。

#### [発明の効果]

本発明に係る前記一般式(I)で示される新規な1,8-ジアミノピレン化合物は、前記したように光導電性素材として有効に機能し、また染料やルイス酸などの増感剤によって光学的あるいは化学的に増感されることから、電子写真用感光体の感光層の電荷輸送物質等として好適に使用され、特に電荷発生層と電荷輸送層を二層に区分した、所謂機能分離型感光層における電荷輸送物質として有用なものである。

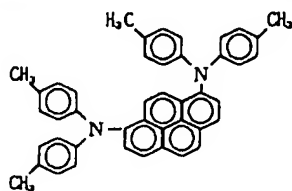
#### [実施例]

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

##### 実施例1

1,8-ジアミノピレン0.70g、4-ヨードトルエン20.93g、炭酸カリウム2.49g及び銅粉0.19gを窒素

気流下、共沸脱水しながら、209℃で5時間攪拌した。室温まで放冷した後、セライトを用いて濾過し、濾液にクロロホルムを加え、クロロホルム層を水洗し、次いで硫酸マグネシウムで乾燥し、更に減圧濃縮して、暗褐色油状物を得た。これをシリカゲルカラム処理〔溶離液：トルエン/n-ヘキサン(1:3)混合溶媒〕し、エタノール/N,N-ジメチルホルムアミド混合溶媒から再結晶して、黄色柱状結晶の下式で示されるN,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-1,8-ジアミノピレン0.92g(収率51.7%)を得た。このものの融点は280℃であった。



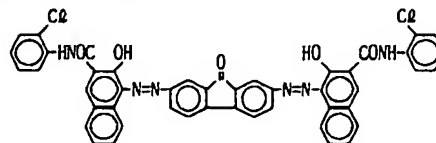
元素分析値はC<sub>36</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>として下記の通りであった。

	C %	H %	N %
実測値	89.10	6.05	4.60
計算値	89.15	6.12	4.73

この化合物の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を第1図に示す。

#### 応用例

電荷発生物質として下記ビスアゾ化合物7.5部



及びポリエステル樹脂〔関東洋紡績製バイロン200〕の0.5%テトラヒドロフラン溶液500部をボールミル中で粉砕混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードで塗布し、自然乾燥して約1 $\mu$ m厚の電荷発生層を形成した。次に、ポリカーボネート樹脂〔東帝人製バンライトK-1300〕1部とテトラヒドロフラン8部の樹脂溶液に、電荷輸送物質として実施例1の化合物1部を溶解し、この溶液を前記電荷発生層上にドクターブレードで塗布し、80℃で2分間、次いで120℃で5分間乾燥して厚さ約20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成して感光体を作成した。

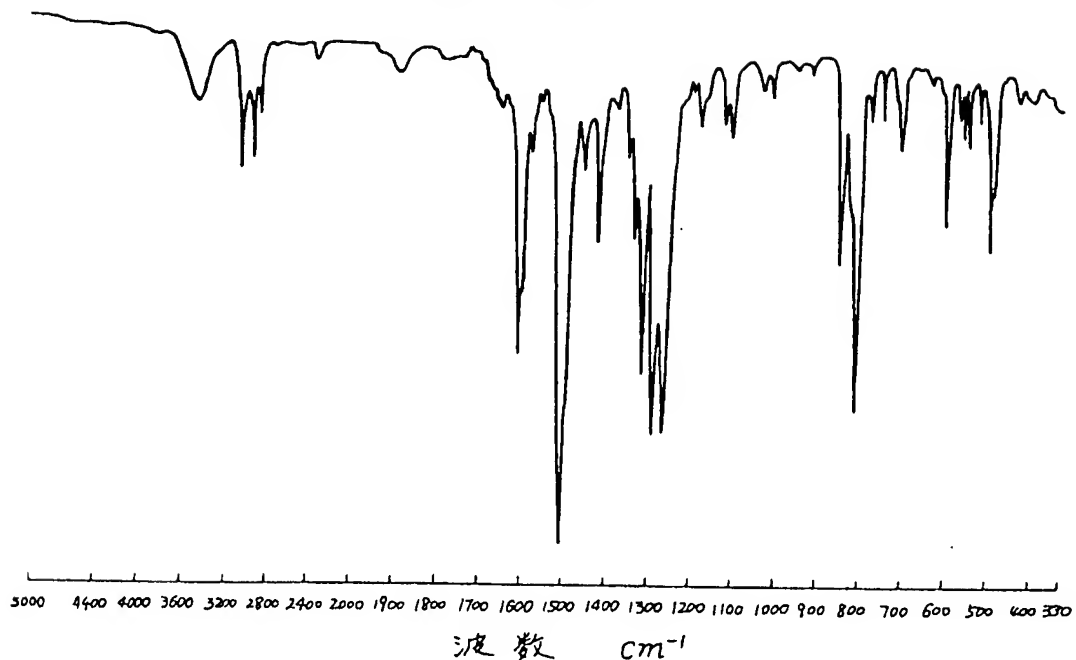
次に、こうして得られた積層型電子写真感光体の可視域での感度を調べるため、この感光体に静電複写紙試験装置(堀川口電機製作所製SP428型)を用いて暗所で-6KVのコロナ放電を20秒間行なって帯電させた後、感光体の表面電位 $V_a$ (V)を測定し、更に20秒間暗所に放置した後、表面電位 $V_o$ (V)を測定した。次いで、タングステンランプ光を感光体表面での照度が4.5luxになるように照射して、 $V_o$ が1/2になるまでの露光量 $E_{1/2}$ (lux·sec)を測定した。その結果、 $V_o$ は-1321(V)また $E_{1/2}$ は0.95(lux·sec)であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた1,8-ジアミノピレン化合物の赤外線吸収スペクトル図(KBr錠剤法)である。

特許出願人 株式会社 リ・コ・一  
代理人 弁理士 池浦敏明  
(ほか1名)

第1図



手続補正書

## 8. 補正の内容

本願明細書中において以下のとおり補正を行います。

(1) 第6頁下から第5行の「1992P、1984年」を、「1992(1984)」に訂正します。

(2) 第6頁下から第4行の「1,8-ジハログノビレンは上記」を、「1,8-ジハログノビレンは、1,8-ジヨードビレンがZ h. Org. Khim., 20, 1482(1984)に、1,8-ジプロモビレンがJ. Chem. Soc. Perkin I, 1622(1972)にその合成法が記載されており、ほかの方法としては上記」に訂正します。

(3) 第9頁第11行の「280℃」を、「280℃以上」に訂正します。

平成3年6月27日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

## 1. 事件の表示

平成2年特許願第138710号

## 2. 発明の名称

1,8-ジアミノビレン化合物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

名 称 (674) 株式会社 リ コ ー

代表者 浜 田 広

## 4. 代 理 人 〒151

住 所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号

第一西脇ビル113号

氏 名 (7450) 弁理士 池 浦 敏 明

電話 (3370) 2533 番

## 5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する請求項の数 0 3.6.24

7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

方式  
審査